

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-136063

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl. H01L 21/205

(21)Application number : 04-005727

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 16.01.1992

(72)Inventor : SATO KOJI
SUGAWARA SHUNGO

(30)Priority

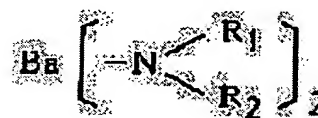
Priority number : 03241186 Priority date : 20.09.1991 Priority country : JP

(54) BARIUM COMPOUND AND MANUFACTURE OF THIN FILM USING THE BARIUM COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-quality barium compound thin film by a CVD method by using a specific new barium compound which shows excellent characteristics in vaporability, thermal stability and reproducibility of thin film formation.

CONSTITUTION: In a gas phase reaction container, a substrate is placed and a novel barium compound expressed by the formula (R1 and R2 are alkyl groups or trimethylsilyl groups which have 1-8 carbon atoms) is led in. If necessary, reactive gas is also led in. Then, the barium compound is pyrolyzed to form a desired barium compound thin film with a good reproducibility. In the new barium compound, a new compound is used as a source of barium element and therefore, the new barium compound shows a stable and high vaporability. It also has an extremely good reproducibility of vaporability even if it is heated and vaporized repeatedly and has a good pyrolysis on the substrate. By this method, the growth reproducibility of a thin film is excellent and thereby a high-quality barium compound thin film can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

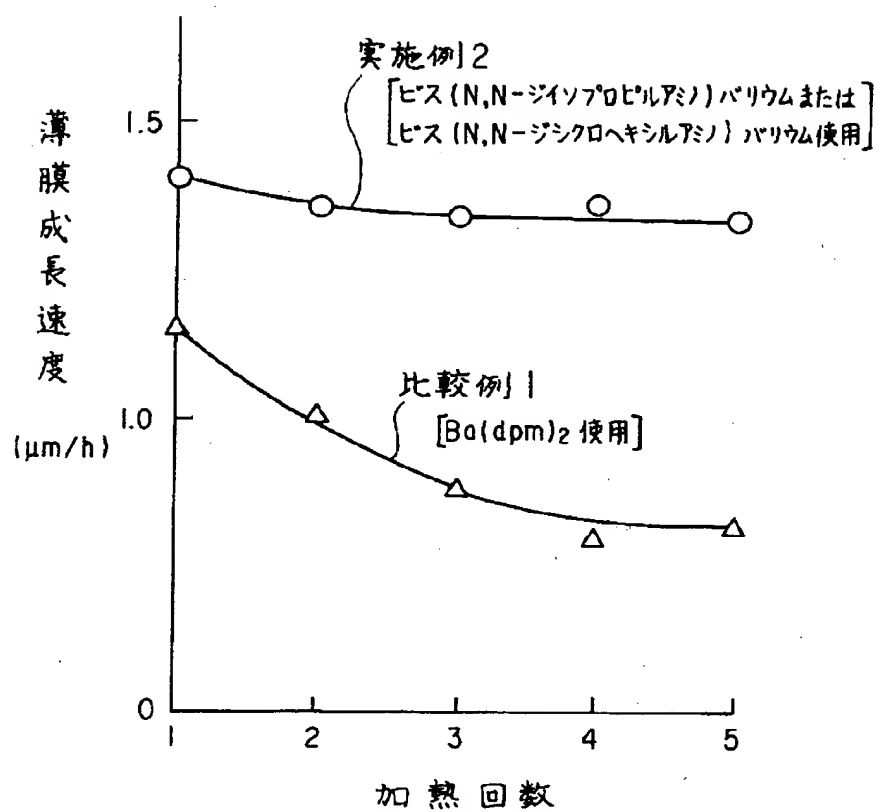
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【図2】

図 2



11

12

【図1】本発明の実施例2において例示したバリウム化合物薄膜の製造装置の構成の一例を示す図。

【図2】本発明の実施例2および比較例1において例示した薄膜形成における加熱回数と薄膜成長速度の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1…反応容器
2…基板ホルダ
3…基板

4…熱電対

5…高周波加熱コイル

6、7、8、9、10…バブラ容器

11…ガスポンベ

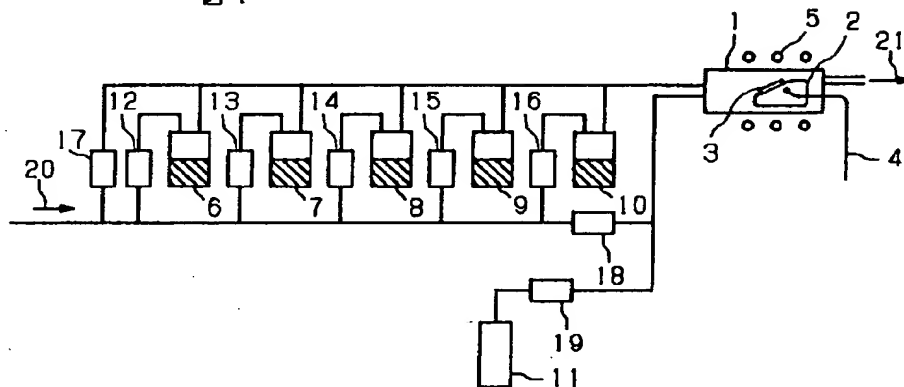
12、13、14、15、16、17、18、19…ガス流量コントローラ

20…キャリアガス

21…排気

【図1】

図 1



1…反応容器
2…基板ホルダ
3…基板
4…熱電対
5…高周波加熱コイル
6、7、8、9、10…バブラ容器
11…ガスポンベ
12、13、14、15、16、17、18、19…ガス流量コントローラ
20…キャリアガス
21…排気

スポンベ11から供給される200cc/分の酸素ガスを反応容器1内に導き、700℃の温度に加熱された基板上に薄膜成長を行った。なお、反応容器1内の圧力は50Torrに制御した。得られた薄膜の成長速度は、1時間当たり1.4μmであった。また、この薄膜の表面は、良好な鏡面が形成され、オーグメント分析によりこの薄膜はBaTiO₃であることが確認できた。RHEED測定により単結晶薄膜が形成されていることが確認できた。また、X線回折から求めた半値幅は10分であった。さらに、上記の薄膜成長操作を繰り返し実施した。その結果を図2に示す。薄膜成長速度は、ほぼ一定した再現性を示す良好な値であり、第2回目以降に形成される薄膜も第1回目と同等の特性を示した。なお、バリウム元素を含む原料化合物として本実施例で用いたビス(N, N-ジイソプロピルアミノ)バリウムの代わりにビス(N, N-ジシクロヘキシルアミノ)バリウム(加熱温度150℃)を用いた場合においても上記と同様の結果が得られた。

【0014】〔比較例1〕ビス(N, N-ジイソプロピルアミノ)バリウムに代えてBa(dpm)₂を用いて、バブラ容器6の温度を260℃とする以外は、実施例2と同様にしてBaTiO₃薄膜の成長を行ったところ、成長速度は1時間当たり1.2μmであったが、薄膜の表面は荒れて鏡面を示さず、また結晶性も実施例2に比較して劣っていた。また、この薄膜成長を繰り返し実施し、成長速度を測定した。この結果を図2に示すが、第2回目以降の成長速度は、原料化合物自体の劣化により、急激な低下を伴い、薄膜形成の再現性は得られなかった。

【0015】〔実施例3〕実施例2において使用した装置を用いてβ-BaB₂O₄薄膜の製造を行った。ここで、バブラ容器6として140℃に加熱されたビス(N, N-ジオクチルアミノ)バリウムを使用し、バブラ容器7として60℃に保温されたチタニウムテトライソプロポキシドを用いた。バブラ容器8、9、10は使用しなかった。また、基板としてサファイア(C面)を使用し、基板温度は600℃とした。薄膜の成長速度は1μm/hであり、単結晶薄膜が得られたことが、RHEED、X線回折により確認できた。薄膜の成長を繰り返し行った場合の速度の再現性は実施例2と同様に優れていた。また、酸素の代わりにオゾンまたは酸素とオゾンの混合ガスを用いても同様に高品質のβ-BaB₂O₄薄膜を得ることができた。

【0016】〔実施例4〕実施例2において使用した装置を用いて高温超伝導体であるYBa₂Cu₃O_{7-x}薄膜の製造を行った。ここで、バブラ容器6として140℃に加熱されたビス(N, N-ジシクロヘキシルアミノ)バリウム-xcyアダクト化合物を使用し、バブラ容器7として160℃に保温されたY(dpm)₃を用いた。バブラ容器8として180℃に保温されたCu(dpm)₂を使用した。Arガス流量は、それぞれ100cc

/分、50cc/分、150cc/分とした。バブラ容器9、10は使用しなかった。また、基板としてSrTiO₃基板を使用し、基板温度は800℃とした。薄膜の成長速度は1μm/hであり、単結晶薄膜が得られたことはRHEEDおよびX線回折により確認できた。Tcは、88Kであった。薄膜の成長を繰り返し行った場合の速度の再現性は実施例2と同様に優れていた。また、酸素の代わりにオゾンまたは酸素とオゾンの混合ガスを用いても同様に高品質のYBCO系超伝導薄膜を得ることができた。

【0017】〔実施例5〕実施例2において使用した装置を用いてBaF₂薄膜の製造を行った。バブラ容器6として160℃に加熱されたビス(N, N-ジメチルシリル)アミノ)バリウムを使用し、バブラ容器7、8、9、10は使用しなかった。酸素の代わりにフッ化水素が充填されたガスポンベ11から200cc/分のフッ化水素を供給した。基板として、シリコン基板(111)を使用し、基板温度は400℃とした。薄膜の成長速度は1時間当たり1.2μmであり、良好な鏡面が得られた。またX線回折の結果2θ=27.7度および50.8度に鋭いピークを示し、高い結晶性を有していることが判明した。

【0018】〔実施例6〕実施例2において使用した装置を用いてZr-Ba系フッ化物ガラス薄膜の製造を行った。すなわち、バブラ容器6として140℃に加熱されたビス(N, N-ジシクロヘキシルアミノ)バリウム-キヌクリジンアダクト化合物を、バブラ容器7として50℃に保温されたZr(hfa)₄化合物を、バブラ容器8として170℃に加熱されたLa(ppm)₃化合物を、バブラ容器9として170℃に加熱されたNa(ppm)化合物を、バブラ容器10として60℃に保温されたAl(fod)₃化合物を使用した。Ar流量は、それぞれ20cc/分、50cc/分、1cc/分、20cc/分、1cc/分とした。そして、アルゴン希釈フッ素ガス(10%)200cc/分と、Arガス100cc/分を圧力調整用に供給した。反応容器内の圧力は50Torrとした。基板としてCaF₂基板を使用し、250℃に保温したこの条件で3μm/時間の速度でフッ化物ガラス膜を得ることができた。膜表面は鏡面であり、またX線回折パターンは幅広い非晶質ハローを示し、良好なガラス状態であることが確認できた。

【0019】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明のバリウム化合物薄膜の製造方法によれば、バリウム元素源として、気化性、熱安定性および薄膜形成の再現性の良い一般式(化1)で示される新規な有機バリウム化合物またはそのアダクト化合物を使用しているため、薄膜の成長再現性がよく、高品質のバリウム化合物薄膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

[表3]

表 3

No	バリウム化合物またはバリウム化合物のアダクツ化合物	化 学 式	加熱温度 (°C)
19	ビス(N, N-ジエチルアミノ)バリウム-2, 2'-ジピリジルアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 (2, 2' \text{ (dipy)})_2$	160
20	ビス(N, N-ジオクチルアミノ)バリウム-dmapyアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]_2 (\text{dmapy})_2$	130
21	ジ-(3, 5-ルチジノ) バリウム-dmapyアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2)_2]_2 (\text{dmapy})_2$	120
22	ビス(N, N-ジ-(トリメチルシリル)アミノ)バリウム-ジシクロヘキシルアミンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2 (\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)_2$	150
23	ビス(N, N-ジイソプロピルアミノ)バリウム-トリエチルアミンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2 (\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$	150
24	ビス(N, N-ジシクロヘキシルアミノ)バリウム-キヌクリジンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2 (\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})_2$	140
25	ビス(N, N-ジ-t-ブチルアミノ)バリウム-2, 6-ジメチルピペリジンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2 (\text{NHCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3))_2$	140
26	ビス(N-メチル, N-ヘキシルアミノ)バリウム-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_2 (\text{NHC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$	140
27	ビス[N, N-ジ(2-エチルヘキシル)アミノ]バリウム-ピラジンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]_2 (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$	140

【0011】なお、アダクツ化合物は、アダクツ化する前のバリウム化合物と比較して気化性が良く、また水分や酸素との反応も著しく低下するなどの利点はあるが、反面長期の熱安定性の点ではやや低下する傾向がある。

【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いてさらに詳細に説明する。

【実施例1】本実施例においては、ビス(N, N-ジイソプロピルアミノ)バリウムの合成例について説明する。無水塩化バリウム(BaCl_2)10%ベンゼン分散液1モル当量を、氷冷した3モル当量のリチウムジイソプロピルアミド10%ヘキサン分散液(Aldrich社試薬)に攪拌下に加える。室温で3時間反応を継続し、原料等の固形物を濾別後、溶媒を減圧下に除去する。褐色の固形物を130°C、10⁻²Torr(mmHg)下で昇華して、淡黄色のビス(N, N-ジイソプロピルアミノ)バリウムを得た。収率は35%であった。

【0013】【実施例2】図1は、バリウム化合物薄膜が BaTiO_3 薄膜である場合の薄膜製造に適用した場合の装置の構成の一例を示す系統図である。図において、バリウム元素を含む原料として実施例1で合成したビス(N, N-ジイソプロピルアミノ)バリウムを封入しているバブラ容器6内に、ガス流量コントローラ12によ

り流量調整されたアルゴンガスをキャリアガス20として導入することにより、バリウム原料を所要量含有するアルゴンガスを形成させて反応容器1に供給する。同様にして、チタンを含む原料であるチタニウムテトライソプロポキシド、すなわち $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を含むバブラ容器7に、ガス流量コントローラ13を介して反応容器1に所定流量のチタン元素を含むアルゴンガスを供給する。他方、酸素のガスボンベ11から流量コントローラ19を介して反応容器1に所定流量の酸素ガスを供給する。この他に、圧力調整のため流量コントローラ17、および18を介して所定量のアルゴンガスを反応容器1に供給する。反応容器1内には、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)基板3が基板ホルダ2の上に配置されていて、高周波コイル5により所定の温度に加熱され、導入されたバリウム、チタンおよび酸素からなる3成分の化学気相反応により BaTiO_3 薄膜を基板上に形成する。なお、バブラ容器8、9、10は使用しなかった。以上説明したバリウム酸化物薄膜の製法を、さらに具体的に説明する。すなわち、160°Cのバブラ容器6を通過した20cc(立方センチ)/分のアルゴンガスと、温度30°Cの $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ のバブラ7を通過した50cc/分のアルゴンガスと、圧力調整用の200cc/分のアルゴンガスを反応容器1内に導く。同時に、ガ

【表1】

表 1

No	バリウム化合物またはバリウム化合物のアダクツ化合物	化 学 式	加熱温度 (°C)
1	ビス (N, N-ジメチルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	180
2	ビス (N, N-ジエチルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	170
3	ビス (N, N-ジイソプロピルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2$	160
4	ビス (N, N-ジシクロヘキシルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$	150
5	ビス (N, N-ジ-t-ブチルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2$	150
6	ビス (N-メチル, N-ヘキシルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})]_2$	150
7	ビス (N, N-ジオクチルアミノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]_2$	140
8	ビス [N, N-ジ (2-エチルヘキシル) アミノ] バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5))_2]_2$	150
9	ジピペリジノバリウム	$\text{Ba}(\text{NC}_5\text{H}_{11})_2$	160

【0009】

【表2】

【表2】

表 2

No	バリウム化合物またはバリウム化合物のアダクツ化合物	化 学 式	加熱温度 (°C)
10	ジ-(2-ピペコリノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{NC}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_3)]_2$	140
11	ジ-(4-ピペコリノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{NC}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_3)]_2$	140
12	ジ-(2,6-ルチジノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{NC}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2]_2$	130
13	ジ-(3,5-ルチジノ) バリウム	$\text{Ba}[\text{NC}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2]_2$	130
14	ジピロリジノバリウム	$\text{Ba}(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$	140
15	ビス [N, N-ジ-(トリメチルシリル) アミノ] バリウム	$\text{Ba}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$	160
16	ビス (N, N-ジメチルアミノ) バリウム-ジオキサンアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$	170
17	ビス (N, N-ジイソプロピルアミノ) バリウム-thfアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2(\text{thf})_2$	150
18	ビス (N, N-ジシクロヘキシルアミノ) バリウム-xcyアダクツ	$\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2(\text{xcy})_2$	140

【0010】

【表3】

5

を用いた場合よりも基板上での熱分解性が良く、高品質のバリウム化合物薄膜が得られることを見出し本発明を完成するに至ったものである。そして、本発明のバリウム化合物薄膜の製造方法は、気相反応容器中に所定の基板を設置し、上記の一般式(化1)で示されるバリウム化合物、もしくは該バリウム化合物と酸素含有化合物または窒素含有化合物とのアダクツ化合物、その他の薄膜構成元素を含む有機金属化合物、および必要に応じて反応性ガスなどを上記反応容器中の基材上に導入し、熱分解させて所望する高品質のバリウム化合物薄膜を再現性よく形成させる方法である。本発明の一般式(化1)で示されるバリウム化合物とアダクツ化合物を形成する酸素含有化合物または窒素含有化合物の具体名を以下に列挙するが、本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。水、テトラヒドロフラン(t h f)、ジオキサン、2, 2'-ジピリジル、3, 3'-ジピリジル、4, 4'-ジピリジル、ピピリミジン(B P y)、1, 10-フェナンスロリン(P h e)、1, 2-ビス(ジメチルアミノエタン)、ピリジン(P y)、4-ジメチルアミノピリジン(d m a p y)、N, N, N', N'-テトラメチルフェニレンジアミン(t m p d)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(t m e n)、2, 6-キシリルイソシアニド(x c y)、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、1, 2-ビス(メチルアミノエタン)、アンモニア、プロピルアミン、ブチルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリ

6

ジン、キヌクリジン、1, 3, 5-トリエチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、2-メチルアミノピペリジン、ピペラジン、ピペコリン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トルイジン、ピリジン、ピラジン、ルチジン、トリアジンなどが挙げられる。本発明のバリウム化合物薄膜の製造方法は、具体的には、(1)バリウム化合物が、バリウムを含む酸化物薄膜であることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法であり、(2)バリウム化合物が、高温超伝導体であることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法であり、(3)バリウム化合物が、フッ化バリウム単独であることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法であり、(4)バリウム化合物が、Zr-Ba系のフッ化物ガラスであることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法である。本発明は、いずれもバリウム元素源として、従来使用されていなかった新規な化合物を使用することを特徴としており、このようなバリウム元素源を使用すると、安定で高い気化性を有すると共に、繰り返し加熱・気化させた場合においても気化性の再現が極めて良好であり、従来のバリウム化合物を用いた場合よりも基板上での熱分解性が良く、高品質の各種のバリウム化合物薄膜が得られるものである。表1、表2および表3にバリウム元素源として使用できる本発明の一般式(化1)で示されるバリウム化合物、およびバリウム化合物とのアダクツ化合物の具体名、および使用に際しての加熱温度を示すが、本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。

【0008】

【表1】

サ、圧電素子、焦電素子、音響光学素子または PTC (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 素子などへの応用が可能であり、また最近では大容量集積回路のキャパシタ、光記録媒体 (光屈折率効果) としての検討が活発に進められている。また、各種の光学材料として以下に示すものが着目されている。

【0003】

- (a) β -BaB₂O₄; 非線形光学材料
- (b) Ba₂NaNb₆O₁₅; 非線形光学材料、電気光学材料
- (c) (Sr, Ba) Nb₂O₆; 電気光学材料、音響光学材料
- (d) Ba₂LiNb₆O₁₅; 非線形光学材料
- (e) (Pb, Ba, La) Nb₂O₆; 電気光学材料
- (f) (Pb, La) (Zr, Ti) O₃; 異常光起電力材料

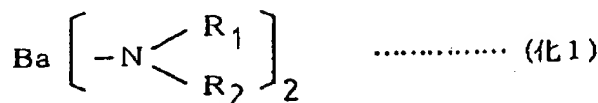
(2) 高温超伝導材料; 液体窒素温度で超伝導特性を示す酸化物が発見され、配線や磁気センサへの応用をめざして精力的な研究が進められている。こうした材料として、(a) イットリウム系材料 (YBa₂Cu₃O_{7-x}); 臨界温度 (T_c) が 90 K 前後のもの、(b) ランタン系 [(La_{1-x}Ba_x)₂CuO₄]; T_c が 45 K 前後のもの、(c) タリウム系 [Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₈]; T_c が 125 K 前後のもの、などが知られている。

(3) フッ化バリウム (BaF₂); 窓、プリズム、レンズ等の光学材料として応用可能であり、またシリコン基板上に化合物半導体薄膜を成長させる場合のバッファ層として有効であることが知られている。

(4) フッ化物ガラス; 2~5 μm 帯の光伝送媒体として、この波長領域に吸収を持たないフッ化物ガラスが着目されている。こうした材料として、52 モル%の ZrF₄、24 モル%の BaF₂、20 モル%の NaF からなる ZBN ガラス (他に 4 モル%の AlF₃ を含む) があり、必要に応じて La 等が添加 (ZBLAN ガラス) される。

こうした Ba を含む化合物薄膜の製造法としては、酸化物、高温超伝導薄膜の場合は主にスパッタリング法が、フッ化バリウムバッファ層の場合には MBE (分子線エ

【化1】



【0007】 [式中、R₁、R₂は炭素数が1~8のアルキル基 (ただし R₁、R₂は、それらが結合する窒素原子と共に複素環を形成し得るアルキル基)、またはトリメチルシリル基を表わす。] で示されるバリウム化合物、もしくは該バリウム化合物と酸素含有化合物、または窒素含有化合物とのアダクト化合物を用いるものである。本発明のバリウム化合物は、薄膜形成用のバリウム元素

*ピタキシー法) が、またフッ化物ガラスの場合には溶融法で製造されていた。しかしながら、上記従来の方法では、それぞれ成長速度が遅い、薄膜の品質が悪い、不純物の混入が多い等の問題があった。こうした問題を解決する方法として、化学気相成長法 (CVD法) が着目されている。CVD法は、(1) 大面積、均質な薄膜が得られること、(2) 成長速度が早いこと、(3) 組成制御が容易であること、等の利点がある。しかしながら、CVD法を適用するためには蒸気圧の高いCVD原料が必要であり、現在、バリウム化合物薄膜を形成する場合において、適当な原料化合物はいまだ見出し出されていない。すなわち、従来公知のβ-ジケトナート錯体である、ビス (ジピバロイルメタナート) バリウム [Ba(dp_m)₂]、ビス (ヘキサフルオロアセチルアセトナート) バリウム [Ba(hfa)₂]、ビス (トリフルオロアセチルアセトナート) バリウム [Ba(tfa)₂] は気化温度が、いずれも 200~260℃以上と高く、また加熱された化合物が容器内で熱分解して変質し、繰り返して使用する内に、気化性が次第に低下するという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述した従来技術における問題点を解決するものであって、気化性、熱安定性および薄膜形成の再現性において優れた特性を持つ新規なバリウム化合物を提供すると共に、該バリウム化合物を用いてCVD法により高品質のバリウム元素を含む各種のバリウム化合物薄膜を製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的を達成するために、気相反応容器中に所定の基板を設置し、バリウムを含む化合物、およびその他の薄膜構成元素を含む化合物、および必要に応じて反応性ガスを気相で導入し、化学気相成長法により上記基板上にバリウム元素を含む各種の薄膜を製造する方法において、上記バリウムを含む化合物として、一般式

【0006】

【化1】

源である原料化合物として従来使用されていなかった新規なバリウム化合物であり、本発明者らは、上記のバリウム化合物または該バリウム化合物と酸素含有化合物、窒素化合物とのアダクト化合物をバリウム元素供給源として使用することにより、安定した高い気化性が得られると共に、繰り返し加熱・気化させた場合においても気化性の再現が極めて良好であり、従来のバリウム化合物

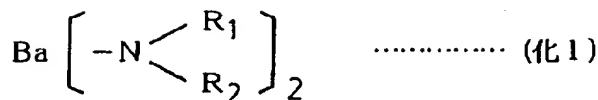
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

〔化1〕

* 【化1】

*



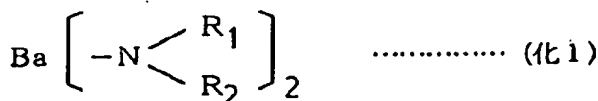
〔式中、R₁、R₂は炭素数が1～8のアルキル基（ただしR₁、R₂は、それらが結合する窒素原子と共に複素環を形成し得るアルキル基）、またはトリメチルシリル基 ※10

〔化1〕

※を表わす。〕で示されるバリウム化合物。

【請求項2】一般式

〔化1〕



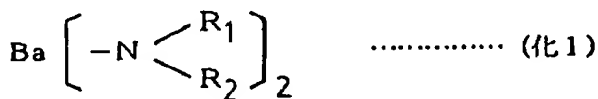
〔式中、R₁、R₂は炭素数が1～8のアルキル基（ただしR₁、R₂は、それらが結合する窒素原子と共に複素環を形成し得るアルキル基）、またはトリメチルシリル基を表わす。〕で示されるバリウム化合物と酸素含有化合物、または窒素含有化合物とのアダクト化合物。 20

【請求項3】気相反応容器中に所定の基板を設置し、バ★

〔化1〕

★リウムを含む化合物、その他の薄膜構成元素を含む化合物または反応性ガスを気相で導入して、化学気相成長法により、上記基板上にバリウム元素を含む薄膜を製造する方法において、上記バリウムを含む化合物として、一般式

〔化1〕



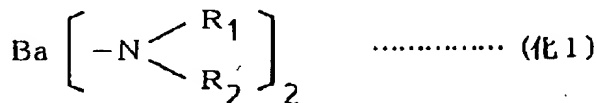
〔式中、R₁、R₂は炭素数が1～8のアルキル基（ただしR₁、R₂は、それらが結合する窒素原子と共に複素環を形成し得るアルキル基）、またはトリメチルシリル基 30 を表わす。〕で示されるバリウム化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【請求項4】気相反応容器中に所定の基板を設置し、バ☆

〔化1〕

☆リウムを含む化合物、その他の薄膜構成元素を含む化合物または反応性ガスを気相で導入して、化学気相成長法により、上記基板上にバリウム元素を含む薄膜を製造する方法において、上記バリウムを含む化合物として、一般式

〔化1〕



〔式中、R₁、R₂は炭素数が1～8のアルキル基（ただしR₁、R₂は、それらが結合する窒素原子と共に複素環を形成し得るアルキル基）、またはトリメチルシリル基 40 を表わす。〕で示されるバリウム化合物と酸素含有化合物、または窒素含有化合物とのアダクト化合物を用いることを特徴とするバリウム化合物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種の薄膜形成用の原料化合物として好適に用いられる新規なバリウム化合物、およびそれを用いてバリウム元素を含む薄膜を製造する方法に係り、特にチタン酸バリウム等の酸化物薄膜、高 50

温超伝導体薄膜、フッ化バリウム薄膜、フッ化物ガラス薄膜等の機能性バリウム化合物薄膜を製造するのに好適なバリウム化合物、およびそれを用いた各種の薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】各種の薄膜材料の中で、構成元素としてバリウム（Ba）を含むバリウム化合物薄膜は、以下に示すように、さまざまな機能があり、従来のバルク材料の検討から現在では薄膜材料としての検討が進められている。

（1）酸化物材料；例えばチタン酸バリウム（BaTiO₃）は高い誘電率を持つ強誘電体材料であり、コンデン

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-136063

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

7454-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-5727

(22)出願日 平成4年(1992)1月16日

(31)優先権主張番号 特願平3-241186

(32)優先日 平3(1991)9月20日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 佐藤 弘次

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 菅原 駿吾

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 純之助

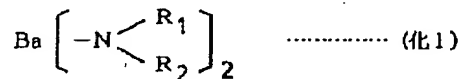
(54)【発明の名称】 バリウム化合物およびそれを用いた薄膜の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 気化性、熱安定性および薄膜形成の再現性において優れた特性を持つ新規なバリウム化合物を用い、CVD法によって高品質のバリウム元素を含むチタン酸バリウム等の酸化物薄膜、高温超伝導体薄膜、フッ化バリウム薄膜、フッ化物ガラス薄膜等の機能性バリウム化合物薄膜を製造する。

【構成】 化学気相成長法により、基材上にバリウム化合物を含む薄膜の製造方法において、次の(化1)で示される一般式

(化1)



〔式中、R₁、R₂はC1～8のアルキル基(ただしR₁、R₂は、それらが結合する窒素原子と共に複素環を形成し得るアルキル基)、またはトリメチル基を表わす。〕で示されるバリウム化合物、または該バリウム化合物の酸素含有化合物または窒素含有化合物とのアダクト化合物を用いる。

【効果】 低い基材温度で、薄膜成長の再現性がよく、高性能のバリウム化合物薄膜が得られる。